

# 反応性スパッタリング法による $\text{WO}_3$ 膜の作製とガスクロミック着色に関する研究

著者	井上 愛知
号	53
学位授与番号	4092
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/42506">http://hdl.handle.net/10097/42506</a>

いの うえ あい ち

氏 名 井 上 愛 知

授 与 学 位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成21年3月25日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻

学 位 論 文 題 目 反応性スパッタリング法による  $\text{WO}_3$  膜の作製と

ガスクロミック着色に関する研究

指 導 教 員 東北大学教授 四 竈 樹男

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 四 竈 樹男 東北大学教授 長谷川 晃

東北大学教授 山崎 浩道 東北大学准教授 永田 晋二

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. 序論

酸化タングステン ( $\text{WO}_x$ ) は、 $\text{WO}_6$  八面体構造を基本とした歪んだ中空ペロブスカイト構造を有しており、この構造中に外部からの電界により正イオンおよび電子を導入させると着色する (エレクトロクロミック着色) 材料として知られている。近年では、表面に水素分子を解離させるパラジウム (Pd) や白金 (Pt) などの貴金属を触媒として堆積させると、水素ガスに曝されるだけで着色する現象 (水素ガスクロミック着色 (図 1)) に注目され、着火源や電磁ノイズの原因となりうる電気信号を用いずに可燃性ガスである水素ガスを検知する光学式水素センサーへの応用が期待されている。この  $\text{WO}_x$  膜の水素ガスクロミック着色特性を向上させると、次期エネルギー担体である水素ガスを放射線環境下などの苛酷な環境においても安全に検知することを可能とし、水素化社会への貢献につながる。

これまでの報告では、水素ガスクロミック着色の着色量や着色速度といった着色特性は  $\text{WO}_x$  膜の成膜手法や条件により大きく変化し、非晶質状の結晶構造を有する  $\text{WO}_x$  膜でしか着色を示さない傾向にあるため、水素ガス検知に適した  $\text{WO}_x$  膜構造の最適化は未だなされていない問題点がある。また、水素ガスクロミック着色機構の 1 つの説明として、触媒によって解離した水素原子が  $\text{WO}_3$  膜中に侵入および拡散し水素タングステンブロンズ ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) 構造を形成しながら着色するといったエレクトロクロミック着色と似たモデル (Double Injection Model) が提案されているが、エレクトロクロミック着色を示す  $\text{WO}_x$  膜であっても水素ガスクロミック着色を示すとは限らない傾向があるため、ガスクロミック着色機構について不明な点が多い。また、他の着色機構の説明として、解離した水素原子により  $\text{WO}_3$  膜が還元され酸素欠陥を形成しながら着色するモデル (Oxygen Deficiency Model) も提案されているが、着色に伴う元素組成や結晶構造などの膜構造



図 1.  $\text{WO}_x$  膜の水素ガスクロミック着色の様子。

の変化を実際に調べられた報告は少なく、これらの機構を実証する実験結果は得られていない。

そこで本研究では、 $\text{WO}_x$  膜の水素ガスクロミック着色特性と  $\text{WO}_x$  膜構造の関係を系統的に調べ、水素ガスクロミック着色機構の検討を行うことを目的とした。さらに、作製した  $\text{WO}_x$  膜の光学式水素センサー素子として適した膜構造について新たな指針を示し、その水素ガス検知性能を評価した。具体的には、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により元素組成、結晶構造および微細構造を系統的に制御し、膜構造と水素ガスクロミック着色特性の関係を系統的に調べた。また、これまで得られていなかった水素ガスクロミック着色を示す結晶性  $\text{WO}_3$  膜を作製し、イオンビーム分析などのその場観測を駆使し着色に伴う膜構造の変化を調べ、着色機構について検討した。本研究で作製した  $\text{WO}_x$  膜のなかで最も着色特性が高い膜を用い光学式水素センサーの試作を行い、大気中における水素ガス検知性能の評価を行った。

## 2. 酸化タングステン薄膜の作製手法、膜構造および水素ガスクロミック着色特性の評価手法

$\text{WO}_x$  膜の作製には反応性 RF マグネトロンスパッタリング法を用い、アルゴンおよび酸素の混合ガス雰囲気中で金属タングステンをスパッタさせることで  $\text{SiO}_2$  ガラスおよび炭素基板上に  $\text{WO}_x$  膜を作製した。成膜雰囲気中のアルゴン分圧 ( $\sim 400$  mPa) および酸素ガス分圧 ( $\sim 80$  mPa)、基板温度 ( $30 \sim 600$  °C) および堆積速度 ( $0.1 \sim 15$  nm/min) を系統的に変化させることで、元素組成、結晶構造および微細構造といった膜構造の制御を試みた。元素組成分析にはイオンビーム分析であるラザフォード後方散乱法 (RBS) および反跳粒子検出法 (ERDA) を用い、結晶構造評価には X 線回折法 (XRD)、微細構造の観察には走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いた。水素ガスクロミック着色特性の評価には、 $\text{SiO}_2$  ガラス基板上に  $100 \sim 1000$  nm の  $\text{WO}_x$  膜を形成させ、その表面に約  $10$  nm の Pd を堆積させたものを試料とした。試料を設置したセル内に 1% の水素を含んだ窒素ガス ( $1\% \text{H}_2\text{-N}_2$ ) を導入し、可視光領域における試料の光の透過率の計時変化を計測することで着色速度および着色量を評価した。

## 3. 酸化タングステン膜の膜構造と水素ガスクロミック着色特性の関係

成膜雰囲気中の酸素ガス分圧を変化させながら室温に保持した  $\text{SiO}_2$  ガラス基板上に  $\text{WO}_x$  膜を形成させ、RBS および ERDA により元素組成分析を行い、XRD により結晶構造評価を行った結果、酸素ガス分圧を増加させることで  $\text{WO}_{0.25 \pm 0.1} \sim \text{WO}_{3.0 \pm 0.1}$  の元素組成を有する非晶質  $\text{WO}_x$  膜を作製できた。また、 $\text{WO}_3$  付近の組成を示すときにのみ約  $0.7$  H/W の濃度の水素が膜中一様に含まれていることも明らかになった。これら非晶質  $\text{WO}_x$  膜に対して水素ガスクロミック着色特性を評価した結果、 $\text{WO}_3$  付近の元素組成を示すときにのみ着色を示す傾向が明らかになったことから、水素ガスクロミック着色には  $\text{WO}_6$  八面体構造を基本とした原子結合状態が必要であることが考えられた。膜中の水素を真空中における熱処理によって放出させても着色特性は保持したことから、膜中の水素自体が着色特性におよぼす影響は少ないと考えられた。しかし、大気中で熱処理を行うと同様に膜中水素

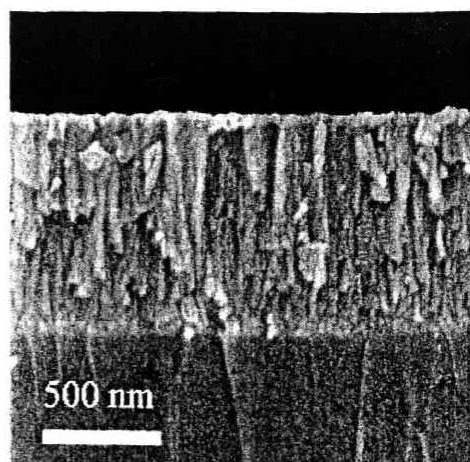


図 2. 結晶配向性  $\text{WO}_3$  膜の断面形態。

は放出されるが、多結晶  $\text{WO}_3$  が形成された上に、着色特性は失われる傾向にあった。一方、基板温度を  $400^\circ\text{C}$  以上に上昇させて形成させた結晶性  $\text{WO}_3$  膜は水素ガスクロミック着色特性を示し、本研究で初めて水素ガスクロミック着色を示す結晶性  $\text{WO}_3$  膜の作製に成功した。この結晶性  $\text{WO}_3$  膜中には水素や酸素欠陥の存在が認められたことから、酸素欠陥のような欠陥構造が水素ガスクロミック着色の発現に大きく寄与していることが予想できた。さらに、この欠陥構造に水素が捕獲されていると考え、水素ガスクロミック着色特性を示す膜中に水素が含まれていた傾向を説明できる。膜中の欠陥構造が少ないと考えられる多結晶  $\text{WO}_3$  膜にイオン照射によって欠陥を導入したところ、約  $0.07 \text{ vac./W}$  の欠陥導入量に相当する照射量を与えることで着色特性が発現したことから、上記の予想を支持することができた。一方、基板温度  $600^\circ\text{C}$  以上、堆積速度  $13 \text{ nm/min}$  以上の条件では、単斜晶系  $\text{WO}_3$  ( $010$ ) に一軸結晶配向性を有する柱状構造からなる  $\text{WO}_3$  膜が形成され (図 2)、 $(010)$  結晶配向性の向上および柱状構造の微細化により主に着色速度が向上する傾向が明らかになった。これは、触媒によって解離した水素原子の膜中における拡散過程や着色に伴う膜の構造変化過程が水素ガスクロミック着色特性に大きく影響をおよぼすことを示唆している。

#### 4. 酸化タングステン膜の水素ガスクロミック着色機構の検討

水素ガスクロミック着色を示す結晶性  $\text{WO}_3$  膜を用いて、着色に伴う膜中の酸素および水素濃度、結晶構造の変化をイオンビーム分析および XRD のその場観測によって調べ、着色機構の検討を行った。イオンビーム分析を用いて着色に伴う元素組成変化を調べた結果、波長  $650 \text{ nm}$  における透過率が約  $10\%$  になるまで着色させたとき、膜中の酸素濃度はほぼ  $\text{WO}_3$  で定常であったが、水素濃度は約  $0.23 \text{ H/W}$  増加することが明らかになった。この増加した膜中水素濃度に対する着色により増加した吸光係数の変化量の割合 (着色効率) は約  $13 \mu\text{m}^{-1}/(\text{H/W})$  と見積もることができ、エレクトロクロミック着色効率と同等 (約  $15 \mu\text{m}^{-1}/(\text{H/W})$ ) であることが明らかになった。一方、結晶構造は着色に伴って単斜晶系  $\text{WO}_3$  から正方晶系  $\text{H}_{0.23}\text{WO}_3$  の水素タングステンブロンズ構造へ変化することを実証できた。これらの結果から、水素ガスクロミック着色機構は、エレクトロクロミック着色と同様に、解離した水素原子が  $\text{WO}_3$  膜中に侵入および拡散し、 $\text{H}_x\text{WO}_3$  構造を形成しながら着色する着色機構であることを実証することができた。また、イオン注入法により定量的に水素を導入しながら着色効率を計測したところ、水素ガスクロミック着色は約  $0.1 \text{ H/W}$  の侵入水素量でほぼ飽和し、膜中に侵入する水素量の増加に伴い着色効率は約  $30$  から  $10 \mu\text{m}^{-1}/(\text{H/W})$  にまで低下する傾向が明らかになった。

$\text{WO}_3$  は歪んだ中空ペロブスカイト構造を有しているため、ペロブスカイト型固体酸化物電解質と同様に酸素欠陥などの欠陥構造により結晶中における水素原子の侵入および拡散が促進されることが予想される。エレクトロクロミック着色における電界のように外部から水素侵入の駆動力が得られない水素ガスクロミック着色では、解離した水素原子が  $\text{WO}_3$  結晶やクラスタ中に侵入するためにこの欠陥構造が必要であったと考え、エレクトロクロミック着色を示す  $\text{WO}_3$  膜が必ずしもガスクロミック着色を示さない報告とつじつまが合う。着色に必要な膜中酸素欠陥量  $0.07 \text{ vac./W}$  に対して、着色が飽和する侵入水素量  $0.1 \text{ H/W}$  はほぼ同等であることから、 $\text{WO}_3$  構造中の酸素欠陥に 1 つの水素原子の侵入により着色が生じることが考えられる。それ以上の水素侵入は酸素欠陥周辺に複数の水素が配置されるなどによって着色に繋がらなかったと考えられる。また、 $\text{WO}_3$  中の酸素欠陥は優先的に  $\langle 001 \rangle$  軸上に形成されるといった報告をもとに考えると、欠陥構造を介した水素拡散過程は  $\langle 001 \rangle$  方向に主に起こること

が考えられる。 $\langle 010 \rangle$  方向に配向性を有する柱状構造からなる膜では、解離した水素は柱状構造の成長方向に対して垂直に侵入および拡散することになり、柱状構造の微細化は膜全体における水素拡散が促進されることになるため着色速度の向上に繋がったと考えられる。また、着色に伴う結晶構造の変化は $\langle 010 \rangle$  方向に最も大きいため、 $\langle 010 \rangle$  方向に配向性を有する柱状結晶粒の形成は膜構造の変形を容易にし、 $(010)$  結晶配向性の向上が着色速度の向上に繋がったと考えられる。

## 5. 結論

本研究では、光学的水素センサー材料に有望である  $\text{WO}_3$  膜に対して、水素ガスクロミック着色機構の解明を目的に、反応性スパッタリング法により酸化タングステン膜の作製、その膜構造の制御と評価を系統的に行い、イオンビーム分析を駆使したその場観測を用いて水素ガスクロミック着色特性評価を行った。その結果、i) 酸化タングステン膜構造と水素ガスクロミック着色特性の関係および ii) 水素ガスクロミック着色機構を明らかにでき、iii) 光学式水素センサーの構築に新たな知見を得ることができた。

水素ガスクロミック着色を示す膜は、 $\text{WO}_{3.0\pm0.1}$  の元素組成を有し、膜中には水素を捕獲できる酸素欠陥といった欠陥構造が含まれている傾向にあった。この欠陥構造により結晶構造が非晶質状や一軸配向した柱状結晶構造であっても水素ガスクロミック着色を示すことが確認でき、柱状結晶粒の配向性の向上および柱状構造の微細化により着色速度が向上する傾向が明らかになった。

結晶配向性  $\text{WO}_3$  膜の着色に伴う元素組成および結晶構造の変化を調べた結果、室温における着色では約 0.23 H/W の水素原子が膜中へ侵入し正方晶系水素タングステンブロンズ ( $\text{t-H}_{0.23}\text{WO}_3$ ) が形成されることを実証した。このため、水素ガスクロミック着色は、エレクトロクロミック着色と同様に、 $\text{WO}_3$  結晶格子中に水素原子が導入されることに起因することがわかった。エレクトロクロミック着色と異なり外部から水素拡散の駆動力を得られない水素ガスクロミック着色では、酸素欠陥などの欠陥構造が水素の侵入および拡散に必要であることが予想できた。また、着色挙動は  $\text{WO}_3$  構造から  $\text{H}_{0.23}\text{WO}_3$  構造へ変化する過程に律速されることを見出せたため、一軸配向性柱状構造のような微細構造は、膜全体の構造変化を容易にし、着色速度を向上させることを裏付けることができた。

本研究で最も高い着色特性を示した酸化タングステン膜である、柱状構造の幅を約 100 nm まで微細化した一軸配向性  $\text{WO}_3$  膜を用いて光学式水素センサーの試作および水素ガス検知試験を行った。その結果、大気中の 0.1 % の水素ガスに対して 1 秒以内の検知に成功した。また、結晶配向性  $\text{WO}_3$  膜を形成させたことで、非晶質  $\text{WO}_3$  膜に比べ、耐熱性および耐放射線性を向上させることができ、400 °C までの高温環境下、2 MGy までのガンマ線照射下および  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> までの 350 keV の  $\text{O}^+$  イオン照射下においても着色特性を維持することができた。このことにより、酸化タングステン膜は、高温、高放射線環境下における光学式水素センサー材料として十分に応用できることを明示でき、水素化社会への貢献が大いに期待できることを見出した。



# 論文審査結果の要旨

タングステンはさまざまな色の酸化物を形成するが、三酸化物( $\text{WO}_3$ )の薄膜は透明であり、電子やイオンの注入により可視から近赤外にかけての吸光度が増すことから調光機能を持つ窓材として注目されているだけでなく、水素ガス暴露によっても着色(水素ガスクロミック着色)することから、光学式水素センサへの応用が期待されている。非晶質  $\text{WO}_3$  膜の着色に関しては多くの実験研究および理論的考察があるものの、どのような膜が優れた着色性能を持つかについては良く理解されていない。本研究は反応性スパッタリング法を用いて周到な条件制御のもとでタングステン薄膜試料を作製し、吸光度と構造・組成変化に対するその場観察法を駆使して水素ガスクロミック特性と膜の組成・構造との関係をはじめて系統的に調べ上げたものである。とくに、これまで非晶質構造でのみ観測されてきたガスクロミック現象が、結晶膜で発現することを見出し、さらに高配向性膜の作製を成功させることで、着色に伴う構造変化を実証したことは重要である。また、高速イオンビームによる膜中水素その場観察を巧みに併用することで、着色が膜中への水素侵入を伴うことをつきとめたことは画期的である。さらに水素ガスセンサとしての特性評価、放射線照射下での特性変化についても検討を行った点は応用への布石として高く評価される。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、全編5章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および構成を述べている。

第2章では、試料作製方法である反応性 RF マグネトロンスパッタリング法の原理と、作製した薄膜に対する種々のキャラクタリゼーション方法について述べるとともに、独自に考案・構築した光吸収—高速イオンビームその場分析システムについて説明を行っている。

第3章では酸化タングステン膜の構造と水素ガスクロミック特性との関係について詳細に述べている。これまでに、 $\text{WO}_3$  中の水素分析を行った例はほとんどない。本実験により、ガスクロミック特性を示す  $\text{WO}_3$  膜は、長周期的な構造の違いにはよらず  $0.7\text{H/W}$  にもおよぶ水素が含まれており、一般の酸化物プロトン伝導体にみられるような酸素欠陥の存在する構造が着色機構に不可欠であると指摘したことは重要である。さらに、結晶配向性  $\text{WO}_3$  膜を用いた光透過—結晶構造—水素のその場観察によって、水素原子が膜中へ侵入し正方晶系水素タングステンブロンズが形成されることを実証したことは極めて意義深い。また、微細な柱状構造を持つ—軸配向性  $\text{WO}_3$  膜の水素ガス検出試験を行い、大気中  $0.1\%$  の水素ガスに対して1秒以内の検知を達成した点は今後の実用センサ開発への大きな一歩である。さらに、結晶配向性膜では非晶質膜に比べ、イオン・ガンマ線照射下における着色特性の劣化が少ないという特筆すべき知見を得ている。

第4章では、実験結果とモデル計算との比較から水素ガス暴露による着色現象を律速する素過程についての考察を行っている。ガスクロミック着色機構については複数のモデルが提唱されており、現在のところ統一的な見解はないが、水素の侵入とそれにとともなう構造変化が着色の鍵をにぎっていることを指摘したことはガスクロミック機構解明に資する重要な成果である。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、RFプラズマを用いた系統的な試料作製および量子ビームを駆使した水素その場測定という巧妙な分析手法により  $\text{WO}_3$  膜構造とガスクロミック着色特性との関係を明らかにし、ガス暴露による着色速度が水素の拡散と水素侵入による構造変化によって律速されていることを結論付け、さらに照射効果についても有用な知見を得ているものであり、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。